

University of Groningen

## Supramolecular triblock copolymer complexes

Gobius du Sart, G.

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Gobius du Sart, G. (2009). *Supramolecular triblock copolymer complexes*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# Samenvatting

Laptops, mobiele telefoons, computerchips: moderne apparaten worden kleiner en kleiner. Tegenwoordig verrichten veel wetenschappers in de materiaalkunde onderzoek naar het maken van structuren op nanoschaal ( $10^{-9}$  m).

Een belangrijk onderdeel van zulke studies is de spontane fasescheiding die optreedt tussen verschillende polymeren die gekoppeld zijn in zogenaamde blokcopolymeren. Het evenwicht tussen de repulsieve interactie tussen de verschillende blokken en het verlies in conformatie-entropie van de blokken resulteert in een verscheidenheid van geordende nanostructuren. Waar in het geval van diblokcopolymeren het aantal mogelijke structuren niet zo groot is doordat er maar weinig variabelen zijn, zijn er voor triblokcopolymeren in de laatste jaren een enorm aantal verschillende geordende structuren gevonden. Deze kunnen in verschillende types worden onderverdeeld op basis van de frustratie die een dergelijk systeem zichzelf aanmeet.

Deze dissertatie behandelt een bepaald type triblokcopolymeren, namelijk lineaire ABC-triblokcopolymeren met een C-blok dat complexen kan vormen met amfifielen met een laag molecuulgewicht. Deze complexatie geschiedt door middel van waterstofbrugvorming. Twee verschillende soorten triblokcopolymeren zijn gesynthetiseerd: poly(*tert*-butyl methacrylaat)-*b*-polystyreen-*b*-poly(4-vinyl pyridine) of PrBMA-*b*-PS-*b*-P4VP en poly(*tert*-butoxystyreen)-*b*-polystyreen-*b*-poly(4-vinyl pyridine) of PrBOS-*b*-PS-*b*-P4VP.

Deze blokcopolymeren zijn gecomplexeerd door middel van waterstofbrugvorming tussen het P4VP-blok en het amfifiel pentadecylfenol of PDP. Het is mogelijk om, na de zelf-assemblage, het amfifiel weer te verwijderen door te wassen met ethanol, zoals al gedemonstreerd was voor diblokcopolymeren. Op deze manier kunnen nanoporeuze structuren worden gemaakt die mogelijk toegepast kunnen worden als membranen.

Om de gevonden structuren te kunnen verklaren, zijn allereerst de verschillende aanwezige interacties onderzocht door de waarden van de relevante Flory-Huggins interactieparameters te bepalen. Dit is gedaan met behulp van een zogenaamde statistisch copolymeer mengbaarheidsstudie voor elk verschillend monomeerpaar. De resultaten laten zien dat  $0.07 < \chi_{S,tBMA} < 0.11$ ,  $0.031 < \chi_{S,tBOS} < 0.034$ ,  $0.04 < \chi_{4VP,tBMA} < 0.09$  en  $0.39 < \chi_{4VP,tBOS} < 0.43$ , terwijl reeds bekend was uit eerdere onderzoeken dat  $0.30 < \chi_{S,4VP} < 0.35$ . De waarden impliceren dat in het geval van de PrBMA-*b*-PS-*b*-P4VP triblokcopolymeren de-P4VP fase liever een

contactoppervlakte met de *Pr*BMA fase vormt dan met de PS fase. Aangezien de PS fase vast zit aan P4VP, zal er type I frustratie aanwezig zijn. In het geval van de *Pr*BOS-*b*-PS-*b*-P4VP copolymeren wordt geen frustratie verwacht.

De aanleiding voor het gebruik van de *Pr*BMA-*b*-PS-*b*-P4VP(PDP) triblokcopolymeercomplexen was de mogelijkheid er zogenaamde ladingsmozaïek membranen mee te maken. Dit zijn dunne films met alternerende, tegenovergesteld geladen poriën, waarmee geladen deeltjes uit vloeistoffen kunnen worden verwijderd. Men kan hier bijvoorbeeld een apparaat uit maken dat zout uit water haalt. De negatief geladen poriën kunnen worden gemaakt uit de *Pr*BMA-blokken, terwijl de positieve poriën uit het P4VP(PDP)-kam-blok worden gemaakt.

De *Pr*BMA-*b*-PS-*b*-P4VP triblokcopolymere werden met behulp van Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) gesynthetiseerd. Deze methode heeft een aantal nadelen, waarbij de relatief hoge polydispersiteit voor molecuulgewichten boven 10 kg/mol per blok het belangrijkste is. De aanwezigheid van drie verschillende fasen, noodzakelijk voor de toepassingen, kon met behulp van TEM niet onomstotelijk bewezen worden. Dit geldt voor zowel de triblokcopolymere als hun complexen met PDP. Dit feit moet hoogstwaarschijnlijk worden toegeschreven aan de hoge polydispersiteit en daarom heeft het onderzoek zich verplaatst naar een verwant triblokcopolymeersysteem, één dat gesynthetiseerd kan worden door middel van anionische polymerisatie.

Opeenvolgende anionische polymerisatie is één van de meest gecontroleerde polymerisatiemethoden. Er zijn echter wel een aantal beperkingen, zoals de volgorde van de blokken. De eerdergenoemde *Pr*BMA-*b*-PS-*b*-P4VP triblokcopolymere bijvoorbeeld kunnen niet (in deze blokvolgorde) worden gesynthetiseerd met behulp van drie opeenvolgende anionische polymerisaties omdat de reactiestap van *Pr*BMA naar PS niet te controleren is. Ook is de esterbinding van *Pr*BMA onderhevig aan nucleofiele aanval door polystyryl anionen.

Om deze redenen verschoof het onderzoek zich naar de *Pr*BOS-*b*-PS-*b*-P4VP triblokcopolymere, die wél met behulp van anionische polymerisatie kunnen worden gesynthetiseerd in de benodigde molecuulgewichten en de juiste blokvolume fracties. De SAXS- en TEM-analyse van de resulterende morfologiën bleek redelijk ongecompliceerd. Kern-corona cilindrische morfologiën werden gevonden waarbij de P4VP-kern wordt omgeven door een PS-corona, genesteld in een matrix van het *Pr*BOS-blok. Deze assemblages zijn makkelijk te verklaren op basis van de relatieve waarden van de relevante interactieparameters. Aangezien het B/C-contactoppervlakte het ongunstigst is, wordt dit zo klein mogelijk gehouden, terwijl er zich meer A/B contactoppervlakte vormt.

De P4VP-blokken werden vervolgens door middel van waterstofbrugvorming gecomplexeerd met PDP en de resulterende structuurvorming van het supramoleculaire complex werd bestudeerd. Het toevoegen van PDP aan de P4VP-fase maakt de ongunstige interactie met het middelblok (PS) een stuk minder

ongunstig, terwijl het de volumefractie van het C-blok vergroot. De morfologiën die vervolgens werden gevonden verschilden hierdoor van de triblokcopolymeren. Voor de meeste complexen met één PDP-molecuul per 4VP-eenheid werden lamellaire structuren met drie fasen gevonden.

Naast structuurgerelateerde informatie liet SAXS ook interessante verstrooiingsfenomenen zien. De eerste orde reflectie verscheen en verdween namelijk als een functie van temperatuur. Dit werd toegeschreven aan de specifieke aard van het systeem: de thermoreversibele waterstofbrugvorming tussen P4VP en PDP resulteert in een diffusie van een gedeelte van de PDP-moleculen van de P4VP-fase naar de twee andere fasen. Voor bepaalde temperatuursintervallen betekent dit dat de vormfactor voor verstrooiingsvectoren, corresponderend met de eerste orde verstrooiingspiek, gelijk is aan nul. Daarom is deze eerste orde piek afwezig voor deze temperaturen, terwijl pieken van een hogere orde wel aanwezig zijn.

Uiteraard zijn lamellaire morfologiën niet de meest veelbelovende structuren voor membraantoepassingen, omdat het verwijderen van PDP tot gevolg zou kunnen hebben dat de structuur ineenklaapt. Daarom is de zelf-assemblage van *PtBOS-b-PS-b-P4VP* triblokcopolymeren met verschillende hoeveelheden PDP ook onderzocht. Verrassend genoeg liet een bepaald sample met één PDP-molecuul per twee 4VP eenheden een gyroïde structuur zien, waarin de P4VP(PDP)-fase de gyroïde kanalen vormt. Dit is het eerste voorbeeld waarbij een dergelijk systeem een gyroïde morfologie laat zien. De gyroïde structuur is nog niet volledig gekarakteriseerd, omdat het SAXS-patroon niet geheel duidelijk is. Hierdoor is de precieze morfologie nog niet met zekerheid toe te kennen. Om dit op te lossen moeten er meer synchrotron SAXS-experimenten uitgevoerd worden, alsmede langdurige relaxatie-experimenten.

Het verwijderen van de amfifielen resulteerde in bicontinueuze nanokanalen, die van boven- tot onderkant van het monster lopen. Dit werd met SEM en SAXS bewezen. Dit materiaal heeft een hoge potentie om te worden toegepast als membraanmateriaal.

